

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-314781

(43)Date of publication of application : 05.11.1992

(51)Int.Cl.

C09K 11/02

H01J 9/22

H01J 31/15

(21)Application number : 03-274472

(71)Applicant : SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO
LTD

(22)Date of filing : 24.07.1991

(72)Inventor : KIM UNG-SU

(30)Priority

Priority number : 90 9011276 Priority date : 24.07.1990 Priority country : KR

(54) RED PHOSPHOR FOR SLOW ELECTRON BEAM, ITS PRODUCTION AND FLUORESCENT DISPLAY TUBE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a red phosphor for slow electron beams prepared by adhering a conductive material to a red phosphor under the optimal conditions, a method for producing the same and a fluorescent display tube and to provide a fluorescent display tube provided with a red phosphor to which a conductive substance has been adhered optimally so as to have highest improved luminance of emission.

CONSTITUTION: This red phosphor for slow electron beams is prepared by adhering a mixture containing a conductive material, a binder, a softener, a dispersant to a red phosphor. The method for producing the same is one for producing a red phosphor for slow electron beams, wherein the matrix is cadmium and a zinc sulfide system, and the activator is silver, and wherein the conductive substance together with the binder are ball-milled, the curing agent and the dispersant are added to the mixture, the resulting mixture is milled with the red phosphor, and the obtained mixture is dried and sieved. The fluorescent display tube is prepared by using the red phosphor.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

THIS PAGE BLANK

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-314781

(43) 公開日 平成4年(1992)11月5日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/02	Z	6917-4H		
H 0 1 J 9/22	S	7371-5E		
31/15	E	7247-5E		

審査請求 有 請求項の数 3 (全 5 頁)

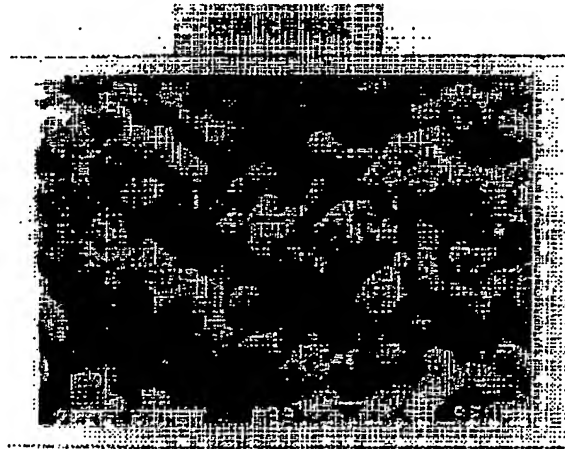
(21) 出願番号	特願平3-274472	(71) 出願人	590002817 三星電管株式会社 大韓民国京畿道華城郡台安邑▲しん▼里 575番地
(22) 出願日	平成3年(1991)7月24日	(72) 発明者	金 雄洙 大韓民国京畿道水原市勤善区勤善洞 勤善 アパート 45-404 (番地なし)
(31) 優先権主張番号	1 9 9 0 P 1 1 2 7 6	(74) 代理人	弁理士 中尾 俊輔 (外1名)
(32) 優先日	1990年7月24日		
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)		

(54) 【発明の名称】 低速電子線用赤色蛍光体およびその製造方法並びに 蛍光表示管

(57) 【要約】

【目的】 赤色蛍光体に導電性物質を最適の条件で付着させるようにした低速電子線用赤色蛍光体およびその製造方法と蛍光表示管を提供するとともに、導電性物質が最適に付着された赤色蛍光体を備えさせて発光輝度が最大に向上された蛍光表示管を提供する

【構成】 低速電子線用赤色蛍光体は、赤色蛍光体に対して導電性物質の他にバインダ、軟化剤、分散剤を混合添加されて形成されていることを特徴とする。また、低速電子線用赤色蛍光体の製造方法は、母体がカドミウムおよび亜鉛硫化物系であり、賦活剤として銀 (A g) を使用する低速電子線用赤色蛍光体の製造方法において、導電性物質とバインダとを共にボールミルし、硬化剤と分散剤とを添加して前記赤色蛍光体と一緒に混合して練り、乾燥させて篩分離することを中心とする。また、蛍光表示管は、赤色蛍光体として前記赤色蛍光体を用いたことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 母体がカドミウムおよび亜鉛硫化物系であり、賦活剤として銀 (Ag) を使用する低速電子線用赤色蛍光体において、前記赤色蛍光体100gに対して、インジウム酸化物 (In_2O_3) と第二酸化鉄 (Fe_2O_3) および酸化錫 (SnO_2) とからなる群から選択される導電性物質5~25g、ニトロセルロースおよびエチルセルロース中のいずれかの一つからなるバインダ0.3~2.5g、ノーマルブチルアセテイトからなる硬化剤10~100ml、アルコールおよびアセトン中のいずれかの一つからなる分散剤30~300mlが混合添加されて形成されていることを特徴とする低速電子線用赤色蛍光体。

【請求項2】 母体がカドミウムおよび亜鉛硫化物系であり、賦活剤として銀 (Ag) を使用する低速電子線用赤色蛍光体の製造方法において、導電性物質とバインダとを共にボールミルし、硬化剤と分散剤とを添加して前記赤色蛍光体と一緒に混合して練り、乾燥させて篩分離することを特徴とする低速電子線用赤色蛍光体の製造方法。

【請求項3】 ガラスあるいはセラミックのような絶縁材となる基板上面に内部接続配線およびそれらの接続端子等を構成する導電性被膜がプリント等により被着形成され、前記基板上での接続配線上面には絶縁性絶縁被膜が被着形成され、この絶縁膜上面には各セグメントの選択組合せにより所望の複数の文字、数字、記号等を表示することのできる平面形状上に配設された複数の発光セグメントが積層され被着形成されるとともに、前記内部の接続配線と発光セグメントは前記絶縁膜に設けられた導通孔を介させて電気的に導通させるようにし、前記発光セグメントは各上面に蛍光体を持つ陽極セグメントにより形成され、かつ、前記基板上における陽極セグメントの上部の位置にはグリッド電極が、またこのグリッド電極の上部位置には金属製のホルダを介して陰極フィラメントがそれぞれ配された蛍光表示管において、前記蛍光体は赤色蛍光体の組成物が赤光体100gに対してインジウム酸化物 (In_2O_3) と酸化第2鉄 (Fe_2O_3) および酸化錫 (SnO_2) とからなる群から選択される導電性物質5~25g、ニトロセルロースおよびエチルセルロース中のいずれかの一つからなるバインダ0.3~2.5g、ノーマルブチルアセテイトからなる硬化剤10~100ml、アルコールおよびアセトン中のいずれかの一つからなる分散剤3~300mlが混合添加されて形成されていることを特徴とする蛍光表示管。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は低速電子線用赤色蛍光体およびその製造方法と蛍光表示管に関し、もっと詳しくは蛍光表示管 (Vacuum Fluorescent

Display) などの低速電子線を利用した表示器において、赤色輝度を高くした低速電子線用赤色蛍光体およびその製造方法とこの赤色蛍光体を適用させた蛍光表示管に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、VFDのような低速電子線用の表示器は低速電圧 (一例で20V) で駆動され、自動車、航空機などの計器盤やデジタル時計、電子計算機等の広範囲な分野のディスプレイ用として多用されている。一例として、低速電子線用赤色蛍光体を使用する蛍光表示管は、高真空状態で陰極に一定電圧を印加すると、この陰極から熱電子が放出され、グリッドに形成された電界により加速および制御されアノードに到達し、このアノード上に塗布された低速電子線用R (レッド)、G (グリーン)、B (ブルー) 蛍光体を励起させて蛍光体が発光する。

【0003】 ここで、前記グリーン (Green) 蛍光体は主成分がとても低抵抗である亜鉛 (Zn) となっており、低い電圧でも良好な発光が得られる。しかし、レッド (Red) 蛍光体はその成分が (Zn, Cd) S : Ag, Cl より構成されており、特に低抵抗であるZn (亜鉛) の組成比が大変低く、逆に高抵抗のCd (カドミウム) の組成比が非常に高いので、赤色蛍光体は全体的に高抵抗となる。このような成分構成であるために、低電圧20Vを印加すると、グリーン蛍光体では電流がよく流れるようになるが、赤色蛍光体は電流がほとんど流れなくなって、赤色蛍光体の表面で帯電が生じた。従って、赤色蛍光体の発光がほとんど得られなくなり、発光してもその輝度が非常に低いものであった。このような問題は高電圧を印加すると解消されるが、低速電子線用であるので高電圧を印加すると蛍光体が焼損され寿命が非常に短くなるという問題点があった。

【0004】 このような問題の解決のために、従来の方法では前記赤色蛍光体を形成する時に、前記の構成物である (Zn, Cd) S : Ag, Cl によって構成された蛍光体に導電性物質であるインジウム酸化物 (In_2O_3) の粉末を混合した後、スラリー状態で形成して赤色蛍光体に導電性物質であるインジウム酸化物の粒子が付着されるようにした。このような赤色蛍光体にインジウム酸化物の粉末を混合させ、赤色蛍光体を全体的に低抵抗になるようにして帯電を阻止することにより良好な発光を得られるようにしている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このような従来の方法では、前記のインジウム酸化物の混合による付着により、ある程度赤色蛍光体の発光が得られ、輝度もやはりある程度は改善されたが、実用化することには大きな問題点がある。即ち、既存の赤色蛍光体にインジウム酸化物 In_2O_3 を粒子状態で混合した後スラリー状態で形成する工程において、比重が小さなインジウム酸化物と比重が

3

大きな赤色蛍光体が等しく混合されなくて、蛍光体は蛍光体として、インジウム酸化物はインジウム酸化物として別個に固まってしまふ。図2(図面代用写真)はこのような従来の方法によって製造された赤色蛍光体をEPMA (Electron probe micro analysis) 装置で3200倍に拡大した写真であり、小さな粒子の固まりは導電性物質であるインジウム酸化物が固まったものであり、大きな粒子は赤色蛍光体の粒子である。このようにスラリ状態から赤色蛍光体にインジウム酸化物が付着される量が非常に少なく、かつ個々に固まって、互いに離れている状態にある。このような蛍光体は発光時輝度が低くなり、かつその部位ごとに輝度が異なるものである。

【0006】一般に、このような実験から蛍光体と導電性物質(インジウム酸化物)の付着比率は100:7が最適の条件となるが、実際にはこのような比率で形成することができない。従って、低速電子線用蛍光体を利用した表示器の制作時における製品の不良率が非常に高く、製造原価が高価になり、生産性もやはり大きく落ちる要因となっていた。

【0007】本発明はこれらの問題点を解決するためになされたものであり、本発明の目的は赤色蛍光体に導電性物質を最適の条件で付着させるようにした低速電子線用赤色蛍光体およびその製造方法と蛍光表示管を提供することにある。本発明のその他の目的は導電性物質が最適に付着された赤色蛍光体を備えさせて発光輝度が最大に向上された蛍光表示管を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】このような目的を達成するために本発明の低速電子線用赤色蛍光体は、母体がカドミウムおよび亜鉛硫化物系であり、賦活剤として銀(Ag)を使用する低速電子線用赤色蛍光体において、前記赤色蛍光体100gに対して、インジウム酸化物(In_2O_3)と第二酸化鉄(Fe_2O_3)および酸化錫(SnO_2)とからなる群から選択される導電性物質5~25g、ニトロセルロースおよびエチルセルロース中のいずれかの一つからなるバインダ0.3~2.5g、ノーマルブチルアセテイトからなる硬化剤10~100ml、アルコールおよびアセトン中のいずれかの一つからなる分散剤30~300mlが混合添加されて形成されていることを特徴とする。

【0009】また、本発明の低速電子線用赤色蛍光体の製造方法は、母体がカドミウムおよび亜鉛硫化物系であり、賦活剤として銀(Ag)を使用する低速電子線用赤色蛍光体の製造方法において、導電性物質とバインダとを共にボールミルし、硬化剤と分散剤とを添加して前記赤色蛍光体と一緒に混合して練り、乾燥させて篩分蔵することを特徴とする。

【0010】また、本発明の蛍光表示管は、ガラスあるいはセラミックのような絶縁材となる基板上面に内部接

4

続配線およびそれらの接続端子等を構成する導電性被膜がプリント等により被着材され、前記板上での接続配線上面には絶縁性絶縁被膜が被着形成され、この絶縁膜上面には各セグメントの選択組合せにより所望の複数の文字、数字、記号等を表示することのできる平面形上に配設された複数の発光セグメントが積層され被着形成されるとともに、前記内部の接続配線と発光セグメントは前記絶縁膜に設けられた導通孔を介させて電気的に導通させるようにし、前記発光セグメントは各上面に蛍光体を持つ陽極セグメントにより形成され、かつ、前記基板における陽極セグメントの上部の位置にはグリッド電極が、またこのグリッド電極の上部位置には金属製のホルダを介して陰極フィラメントがそれぞれ配された蛍光表示管において、前記蛍光体は赤色蛍光体の組成物が赤色蛍光体100gに対してインジウム酸化物(In_2O_3)と酸化第二鉄(Fe_2O_3)および酸化錫(SnO_2)とからなる群から選択される導電性物質5~25g、ニトロセルロースおよびエチルセルロース中のいずれかの一つからなるバインダ0.3~2.5g、ノーマルブチルアセテイトからなる硬化剤10~100ml、アルコールおよびアセトン中のいずれかの一つからなる分散剤30~300mlが混合添加されて形成されていることを特徴とする。

【0011】

【作用】本発明の低速電子線用赤色蛍光体によれば、導電性物質の他にバインダ、硬化剤、分散剤を混合したものを赤色蛍光体に混合するようにしているために、赤色蛍光体に導電性物質を最適の条件で付着させることができる。

【0012】また、本発明の低速電子線用赤色蛍光体の製造方法によれば、赤色蛍光体に導電性物質を最適の条件で付着させて、低速電子線用赤色蛍光体を製造することができる。

【0013】また、本発明の蛍光表示管によれば、赤色蛍光体を前記本発明の構成としているために、発光輝度を最大の効率にして表示させることができる。

【0014】

【実施例】本発明の低速電子線用赤色蛍光体の製造方法の一実施例に対して添付された図1(図面代用写真)により詳細に説明する。

【0015】本発明は導電性物質を蛍光体に堅く付着させるようにしたもので、まず、導電性物質としてはインジウム酸化物(In_2O_3)、酸化第二鉄(Fe_2O_3)、酸化錫(SnO_2)中のいずれかの一つを選択して使用し、付着させる物質即ちバインダ(Binder)としてはニトロセルロース(Nitro Cellulose)、エチルセルロース(Ethyl Cellulose)中のいずれかの一つを選択して使用し、硬化剤としては少量のノーマルブチルアセテイトを使用し、分散剤としてはアルコール、アセトン等を使用

する。簡略にはバインダであるニトロセルロースやエチルセルロースをノーマルブチルアセテイトとして硬化させ、アルコールやアセトンとして硬化物質でH₂Oを脱水させて分散をよくして、蛍光体に導電性物質を付着させる方法により、本発明の低速電子線用赤色蛍光体が得られる。

【0016】本発明の第1実施例は、(Zn, Cd) S:Ag, Clからなる赤色蛍光体100gを秤量した後、バインダであるニトロセルロース1.5gと導電性物質であるインジウム酸化物(In₂O₃)18g、エチルアルコール30mlをポリエチレン瓶(以下、PE瓶という)にAl₂O₃ボール(Ball)を用いて18時間以上ボールミル(Ball mill)を行って、直径が約5μmであるインジウム酸化物粒子を3μm以下になるようにする。本発明ではこのような工程をA工程といい、以後の工程を全部B工程という。この導電性物質とバインダの混合物質のボールミルが終わると、ノーマルブチルアセタイトとアセトンの混合溶液10gを秤量した後、赤色蛍光体に入れて混合して練る。このようにスラリー化された混合蛍光体に、ノーマルブチルアセタイト80mlを1分間ゆっくり注ぎながら掻き混ぜた後、約20分間放置し、その後沈殿物を残し上澄み液をデカンテーション(Decantation)方法で除去した後、ここにアセトン150mlを1分間かけゆっくり注いだ後、5分間掻き混ぜる。以後、約20分間放置させて沈殿物が生ずるようにした後、前記のデカンテーション方法で上澄み液を捨て、その後乾燥炉で60~80℃で60分間乾燥させる。その後、400×

< 表 - 1 >

＊ツシムの篩で篩分離を実施することによりB工程が完了され、導電性物質の付着量が7%とされた本発明の低速電子線用赤色蛍光体が得られる。

【0017】本発明の第2実施例においては、前記（Zn、Cd）S：Ag、Clからなる赤色蛍光体100gに、エチルセルロース1.5gと、インジウム酸化物18gと、エチルアルコール300mlをPE瓶でA1：O₂ボールを用いて18時間以上ボールミルを施した後、第1実施例におけるB工程を行って、導電性物質の付着量が7%とされた低速電子線用赤色蛍光体が得られた。

【0018】本発明の第3実施例においては、前記(Zn, Cd)S:Ag、Clからなる赤色蛍光体100gに、ニトロセルロース1.5gと、インジウム酸化物18gと、四塩化炭素CCl₄30mlをPE瓶でAl:O₂ボールを用いて18時間以上ボールミルを施す。以後には、第1実施例でのB工程を実施して導電性物質の付着量が7%である低速電子線用蛍光体を得る。図1(図面代用写真)は、本の発明による製造方法で製造された低速電子線用赤色蛍光体をEPMA装置で3200倍に拡大した写真であり、大きな粒子が赤色蛍光体粒子であり小さな粒子がインジウム酸化物の粒子であり、写真に示すようにインジウム酸化物の粒子が固まっていなくて等しく分布されて赤色蛍光体粒子に強く付着されている。

【0019】〈表-1〉は前記した各実施例の結果と従来の混合方式に対する結果を示すものである。

【0020】

区 分	色 座 標		蛍光体の粒子の大きさ	発光輝度	In ₂ O ₃ 付着量
	X	Y			
第1実施例	0.6272	0.3712	7.81μm	108.6%	7%
第2実施例	0.6271	0.3710	6.98μm	110.2%	7%
第3実施例	0.6271	0.3712	7.81μm	109.4%	7%
従来方法	0.6270	0.3711	6.99μm	100%	7%

【0021】ここで、従来方法による蛍光体の発光輝度を100%と仮定し、赤色蛍光体に付着された導電性物質であるインジウム酸化物の量が最速の条件である7%で全部同一であると仮定する時、本発明の製造方法によって製造された赤色蛍光体は、従来の方法によるものより発光輝度が8~10%以上高いことがわかった。

【0022】一方、前記（表-1）のような対比表においては、導電性物質であるインジウム酸化物の付着量が同一な最適量7%と仮定したものであるので、実際の製品においてはその発光輝度の差はもっと大きくなる。即ち、従来の方法によると図2に示すように、導電性物質

40 が赤色蛍光体に等しく付着されなくて互いの比重差により赤色蛍光体と導電性物質とが別個に固まらせられるようになるので、単位蛍光体粒子で輝度が低いものと輝度が高いものの差が生ずるようになり、かつ前記導電性物質は発光しないので、単位蛍光体粒子を100とする時、7以上が付着されるとこれもやはり発光輝度が落ちるようになり、本発明との発光輝度の比較値は前記したものよりもっと大きな差が生じるものとなる。従って、本発明による赤色蛍光体をセグメントに適用させて蛍光表示管を構成すれば発光輝度が最大の効率になる。

50 【0023】なお、本発明は前記実施例に限定されるも

のではなく、必要に応じて変更することができる。

【0024】

【発明の効果】 以上のように、本発明の低速電子線赤色蛍光体とその製造方法によれば、前記赤色蛍光体100gに対してインジウム酸化物(In_2O_3)と第二酸化鉄(Fe_2O_3)および酸化錫(SnO_2)とからなる群から選択される導電性物質5~25g、ニトロセルロースおよびエチルセルロース中のいずれかの一つからなるバインダ0.3~2.5g、ノーマルブチルアセテイトからなる硬化剤10~100ml、アルコールおよびアセトン中のいずれかの一つからなる分散剤30~300mlが混合添加されて形成されるものであるので、赤色蛍光体の粒子に導電性物質の粒子がとても堅くて強く付着されて、蛍光表示管等のアノード上に塗布させても、前記粒子が離脱されなくて、かつ付着される量も最

適量となって、赤色蛍光体の輝度が最大になる。

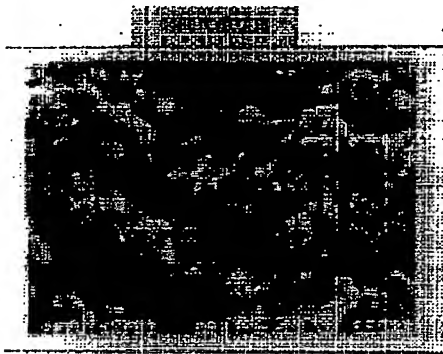
【0025】 従って、本発明による低速電子線用赤色蛍光体は前記導電性物質により低電圧(20V)でも、その電流の流れが円滑になって蛍光体の粒子から表面帯電が発生されることがなくなり、粒子表面全体で発光が行われて、その発光輝度が最大に向上されるものである。従って、本発明による低速電子線赤色蛍光体を蛍光表示管等の表示器に適用させると、製品の不良率を非常に大きな幅で減少させることができ、生産性向上と原価節減を期することができる等の効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

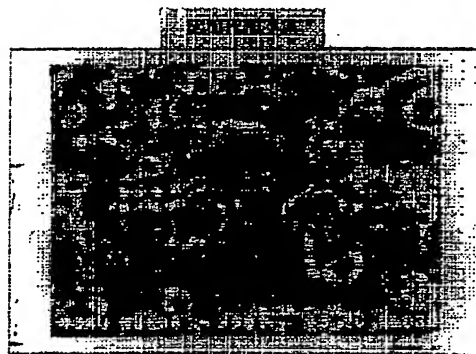
【図1】 本発明の低速電子線赤色蛍光体の結晶構造を示す電子走査形顕微鏡写真

【図2】 従来の蛍光物質の結晶構造を示す電子走査形顕微鏡写真

【図1】



【図2】



THIS PAGE BLANK (USPTO)